2008年度冬学期

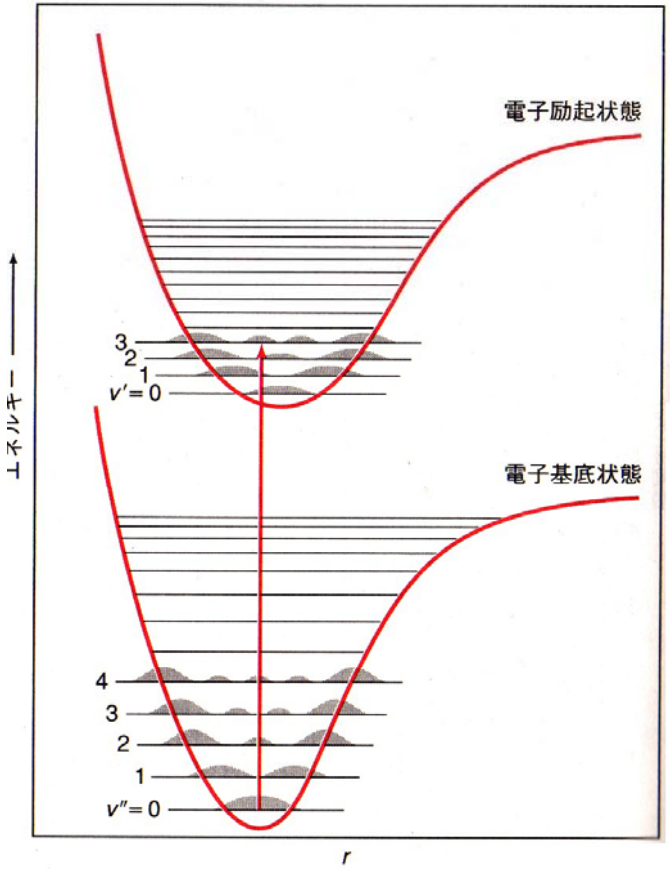
量子化学III

2章　量子化学の応用
2.5. 光化学

2009年1月19日

担当：常田貴夫准教授

電子スペクトル



電子遷移の選択則

波動関数

$$\Psi_i = \phi_i(\text{電子運動})\cdot\chi_i(\text{核振動})\cdot\sigma_i(\text{電子スピン})$$

について、遷移確率は

$$\int \Psi_i \mathbf{r} \Psi_j d\tau \cong \left[\int \phi_i \cdot \mathbf{r} \cdot \phi_j d\tau_e\right]\left[\int \chi_i \cdot \chi_j d\tau_N\right]\left[\int \sigma_i \cdot \sigma_j d\tau_s\right]$$

に比例する　電子軌道部分　核振動部分　電子スピン部分

電子軌道部分

(1) ϕ_iとϕ_jの偶奇性（パリティ）

ϕ_iとϕ_jが奇関数　→　許容

〃　偶関数　→　禁制

(2) ϕ_iとϕ_jの空間的な重なり

n→π*遷移は重なりがないので禁制

π→π*　〃　〃　大きいので遷移確率大

核振動部分（フランク・コンドン因子）

基底状態ではほとんど零点振動状態

励起状態の振動状態で、それとの重なりの大きい振動状態へ遷移

電子スピン部分

遷移前後のスピン状態が同じ→許容

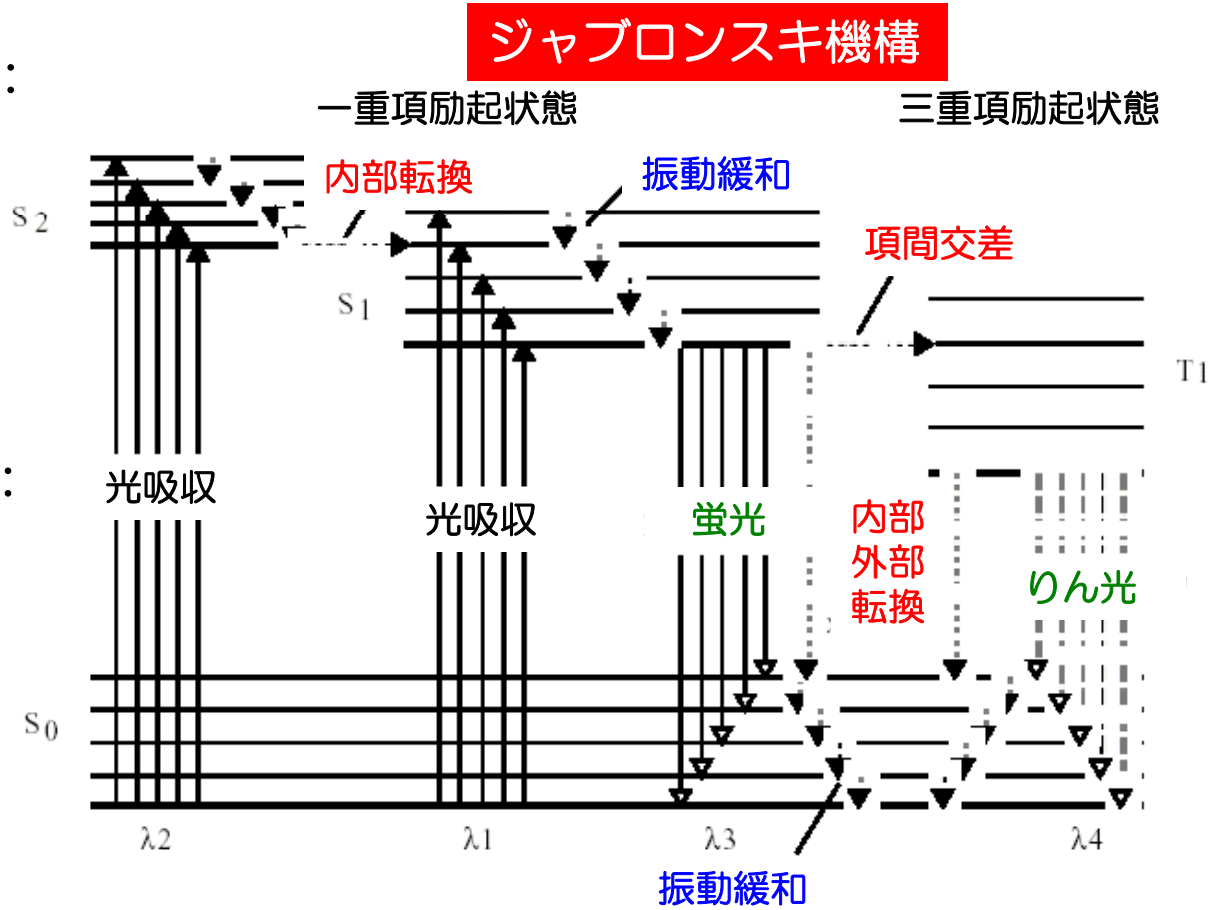
〃　〃　違う→禁制

無放射過程１：内部転換と項間交差

化学反応：熱反応＆光化学反応
光化学反応：放射過程＆無放射過程
放射過程：蛍光 [$A^*(S_1) \rightarrow A(S_0)+h\nu$]、りん光 [$A^*(T_1) \rightarrow A(S_0)+h\nu$]など
無放射過程：内部転換、項間交差、前期解離など

内部転換 [$A^*(S_2) \rightarrow A(S_1)$など]：
非断熱相互作用（断熱近似で無視された振動状態と電子状態との相互作用）による同スピン多重度の電子状態の高振動状態への遷移。

項間交差 [$A^*(S_1) \rightarrow A(T_1)$など]：
スピン軌道相互作用（電子スピンと軌道角運動量との相対論的相互作用）を伴い、異スピン多重度の電子状態の高振動状態へ遷移。



非断熱・スピン - 軌道相互作用

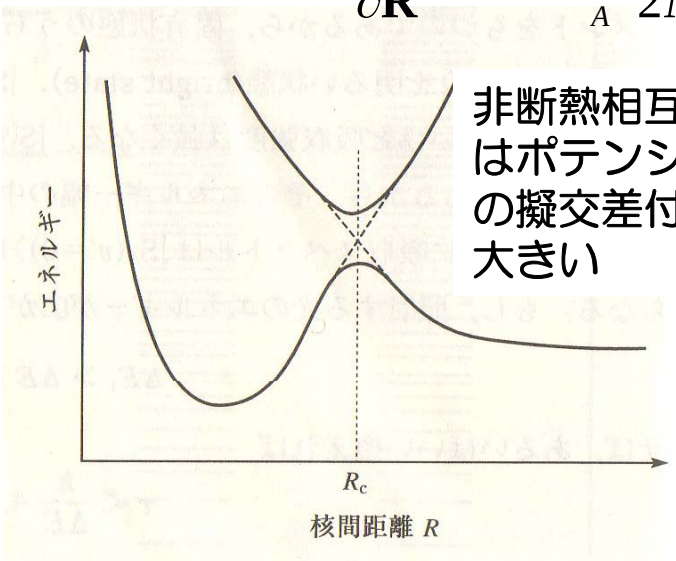
断熱近似：
電子運動は核振動と分離できると近似
⇒実際は、核振動によって電子運動の軌道対称性に変化が生じて対称禁制が解ける
原子核振動も考えたハミルトニアン演算子：

$$\hat{H} = -\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla_A^{\,2} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^{\,2} + \hat{V}(r,R)$$

ハミルトニアン行列要素：

非断熱相互作用

$$\langle \Psi_1 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \cong -\langle \phi_1 | \frac{d}{\partial \mathbf{R}} | \phi_0 \rangle_{\mathbf{R}=\mathbf{0}} \sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \langle \chi_1 | \frac{\partial}{\partial R_A} | \chi_0 \rangle$$



非断熱相互作用はポテンシャルの擬交差付近で大きい

スピン軌道相互作用の寄与：

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}^{SO}$$

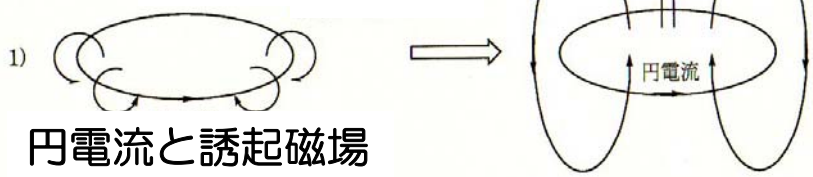
例 **A*(S₁)→A(T₁)**
S₁、T₁状態の波動関数：${}^1\Psi_m^0$、${}^3\Psi_k^0$

$${}^3\Psi_k = {}^3\Psi_k^0 + \sum \lambda_{km}\, {}^1\Psi_m^0$$

$$\lambda_{km} = \frac{\langle {}^1\Psi_m^0 | \hat{H} | {}^3\Psi_k^0 \rangle}{E_m^0 - E_k^0}$$

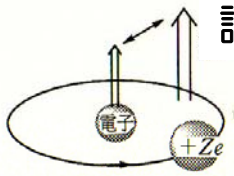
誘起された磁気モーメント

右ねじの法則で磁場が発生する



円電流と誘起磁場

誘起磁気モーメント



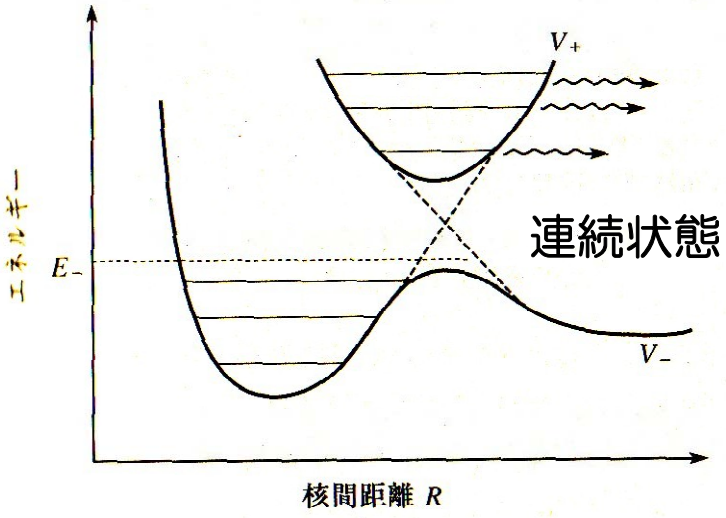
電子の周りを原子核荷電の円電流が流れる

電子スピンによる磁気モーメントと原子核電による誘起磁気モーメントとの相互作用

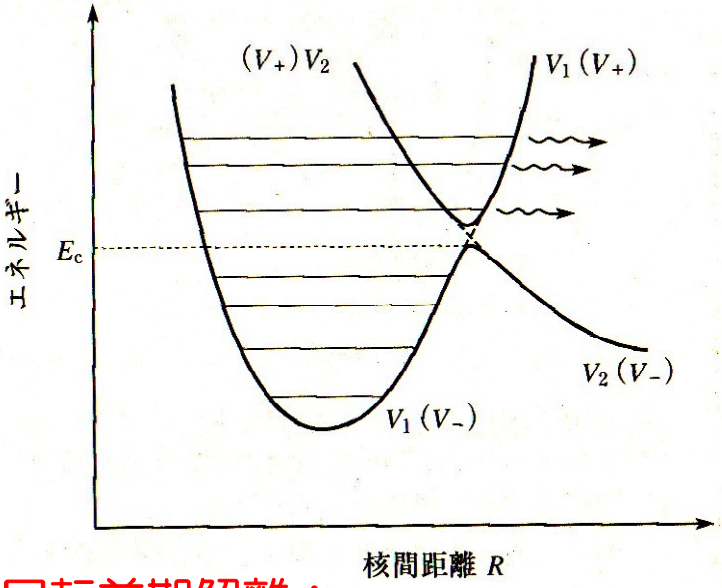
無放射過程２：前期解離

前期解離**A*(S$_1$)→B+C**
離散的な固有状態が連続状態と混ざることで、有限寿命で解離すること。

振動前期解離（反発交差強い）：
非断熱相互作用により、**V+**の振動固有状態に**V-**の解離状態が混ざる→有限寿命で解離



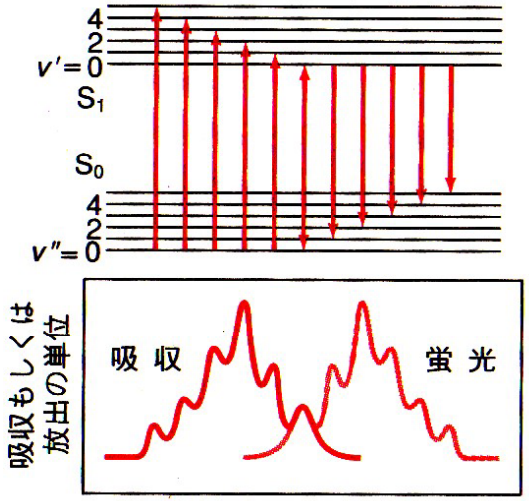
振動前期解離（反発交差弱い）：
V$_1$の振動状態に**V$_2$**の解離状態が混ざる→解離



回転前期解離：
分子回転のポテンシャル障壁をトンネル効果によって抜けるように解離

電子前期解離：
励起によって到達した離散的な準位が属する電子状態から解離性の別の電子状態に乗り移って解離

放射過程：蛍光とりん光



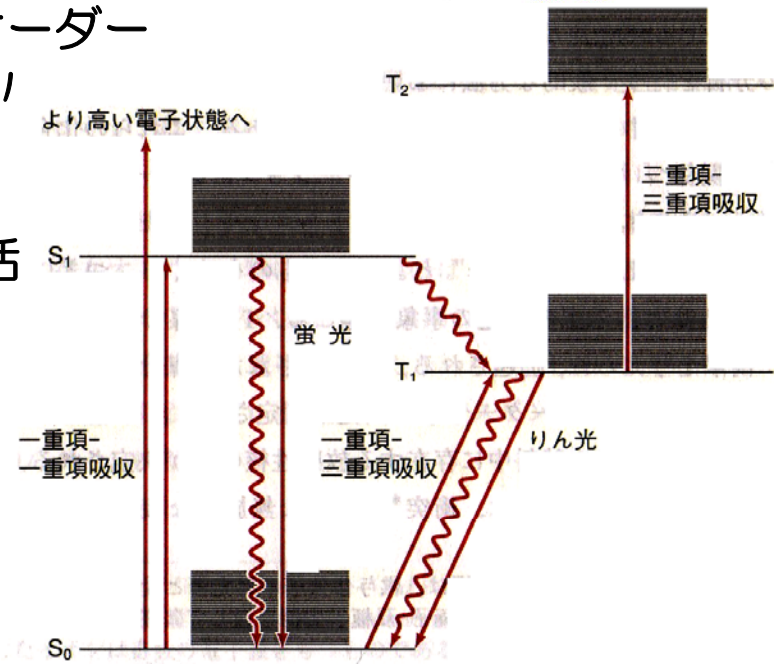
蛍光 (fluorescence)
励起状態から基底状態へ、スピン多重度を変化させずに電子遷移を引き起こす光放射

たいていの分子では、
吸収：基底一重項状態(S_0)→第一励起一重項状態(S_1)
蛍光：逆過程だが吸収と鏡像関係

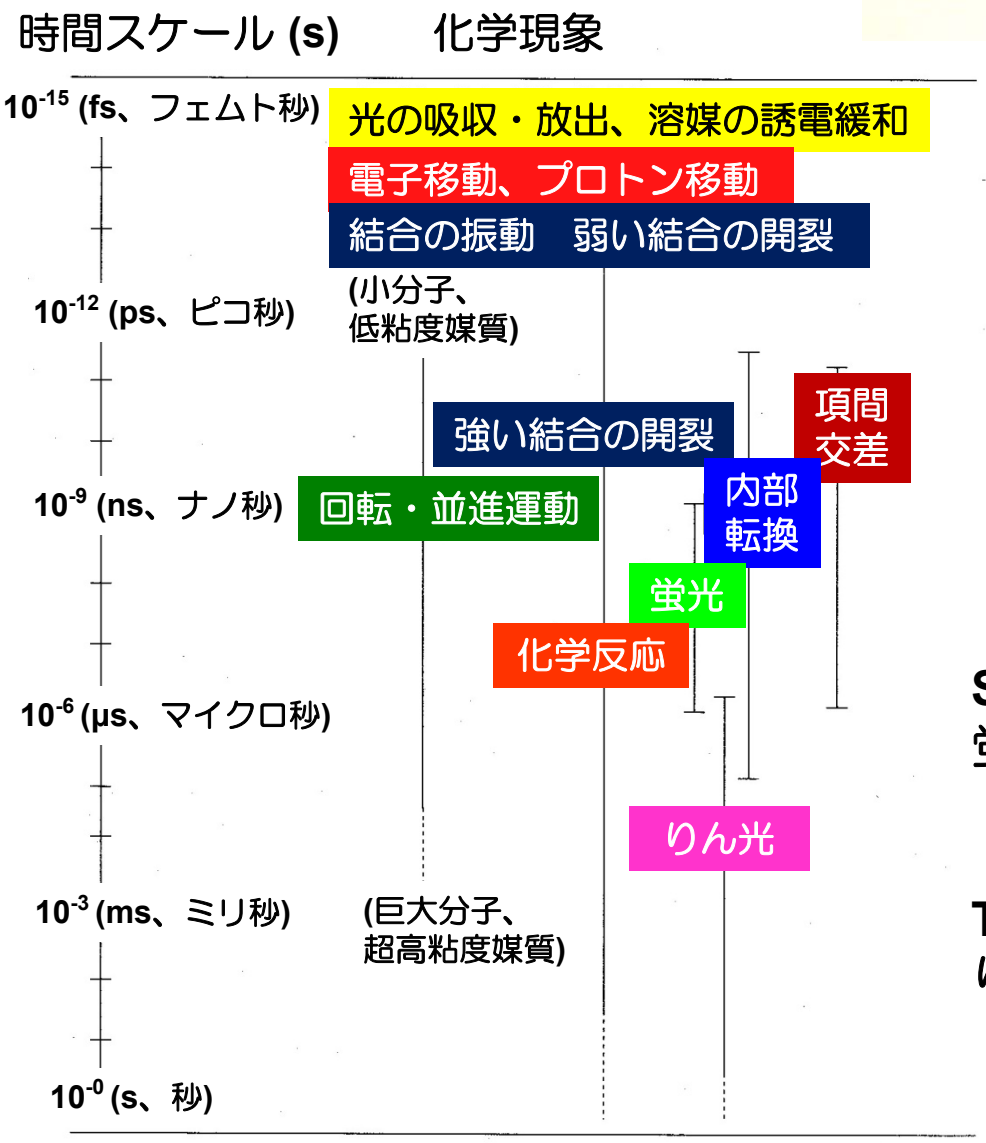
蛍光状態の減衰あるいは平均寿命：10^{-9} sのオーダー
振動エネルギー移動に必要な時間：10^{-13} s　〃

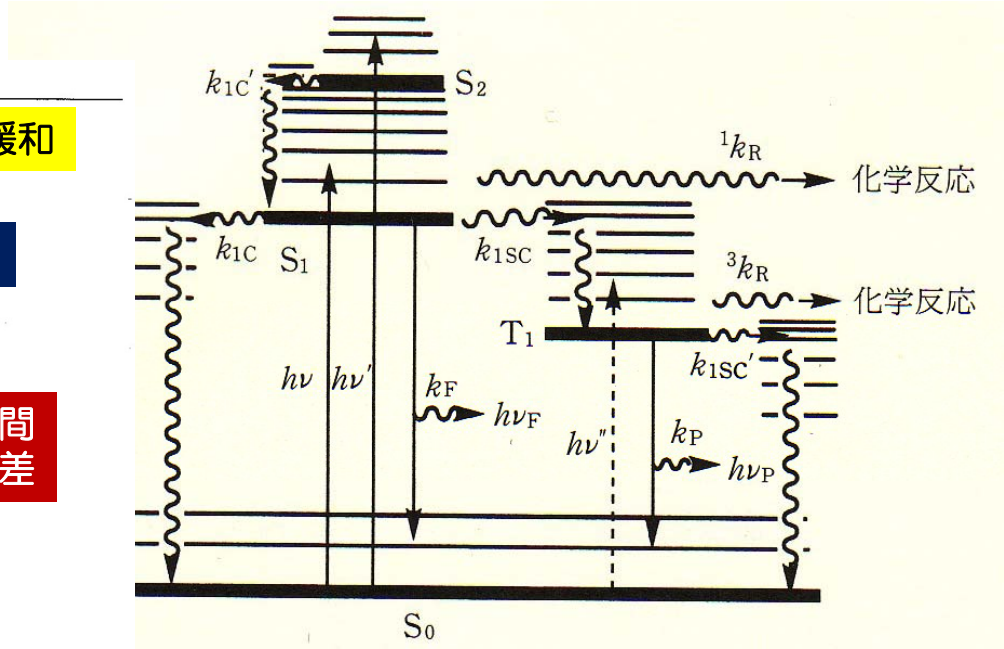
過剰エネルギーのほとんどは熱として散逸
電子励起状態は、振動基底状態に緩和後、失活

りん光 (phosphorescence)
励起三重項状態から基底一重項状態への異スピン多重度状態間のスピン禁制の電子遷移による光放射→長寿命の発光



光化学反応過程の時間スケール





S_1の寿命： $\tau_S = 1\Big/\left(k_F + k_{IC} + k_{ISC} + {}^1k_R\right)$

蛍光量子収量：

$$\Phi_F = k_F\Big/\left(k_F + k_{IC} + k_{ISC} + {}^1k_R\right) = k_F \cdot \tau_S$$

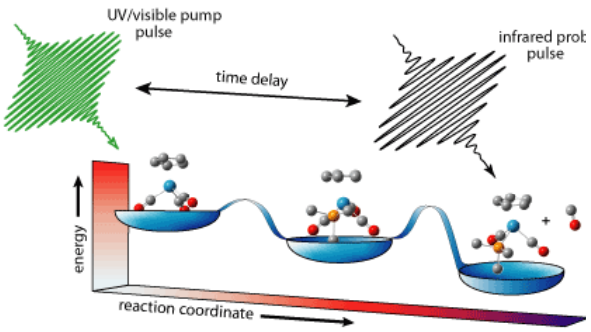
T_1の寿命： $\tau_T = 1\Big/\left(k_P + k_{ISC'} + {}^3k_R\right)$

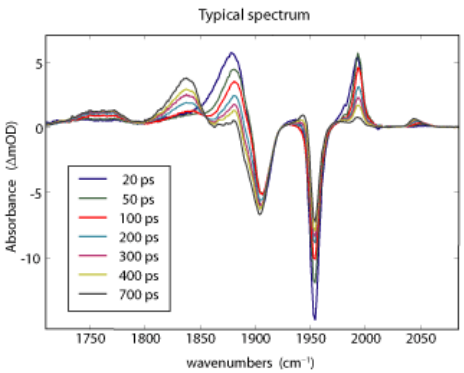
りん光量子収量：

$$\Phi_P = \Phi_T \cdot k_P\Big/\left(k_P + k_{ISC'} + {}^3k_R\right)$$
$$= \left(k_{ISC} \cdot \tau_S\right)\left(k_P \cdot \tau_T\right)$$

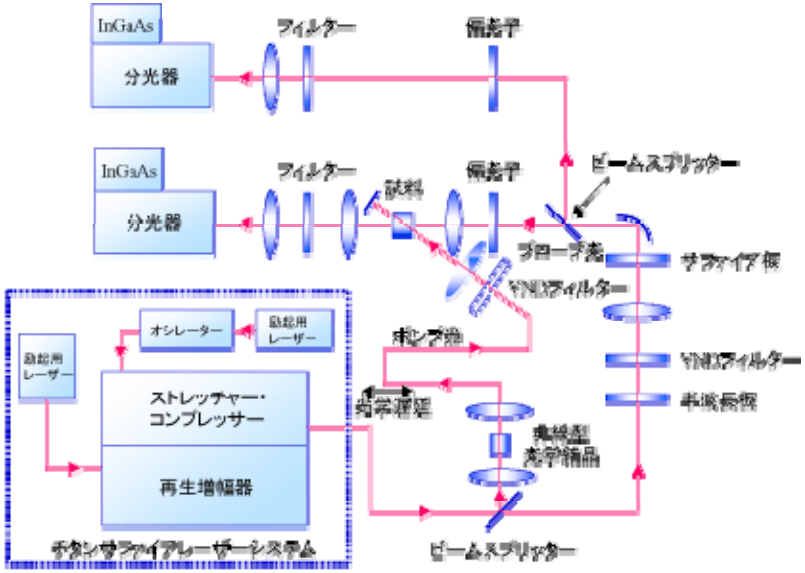
フェムト秒分光による時間分解解析

超高速反応の過渡吸収の測定

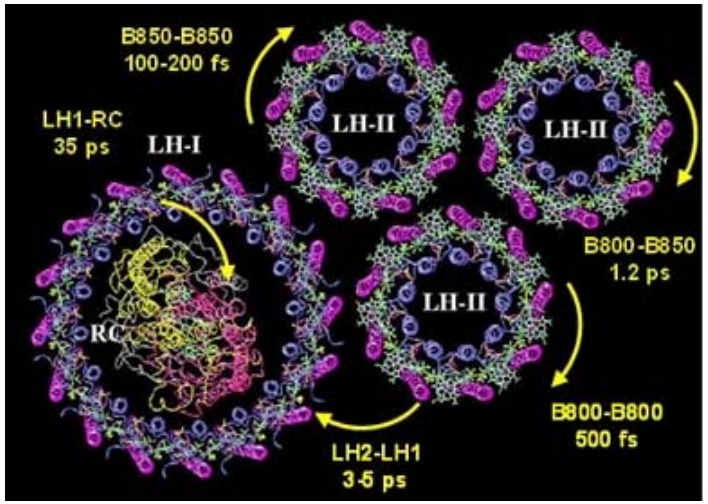




ポンププローブ法による超高速現象の時間分解過渡吸収測定。



時間分解赤外分光器の概念図



紅色細菌の光合成における光アンテナ (LH) から反応中心 (RC)に至るまでのエネルギー伝達プロセスと計測された伝達時間。

超高速反応の過渡発光の測定

フェムト秒発光分光法：
非線形光学材料の光強度による屈折率変化（光カー効果）や光混合を使った発光分光

過渡回折格子法：
励起後の発熱による音響信号で初期反応構造変化を調べる